

#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 8. August 2002 (08.08.2002)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/060265 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?:

A22C 13/00

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/01066

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Februar 2001 (01.02.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): NATURIN GMBH & CO. [DE/DE]; Badeniastrasse 13, 69469 Weinheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRUND, Hartmut [DE/DE]; Pappelstrasse 1, 67166 Otterstadt (DE). LANG, Horst [DE/DE]; Friedrich Vogler Strasse 33, 69469 Weinheim (DE). SCHAUER, Helmut [DE/DE]; Nelkenstrasse 20, 68309 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; Boehmert & Boehmert, Benrather Schlossallee 53, 40597 Düsseldorf (DE).

. .

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster), DE (Gebrauchsmuster), DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MULTI-LAYERED, BIAXIALLY-ORIENTED, SEALABLE TUBULAR FILM FOR THE PACKAGING AND WRAP-PING OF MEAT, MEAT WITH BONES AND PASTE-LIKE FOODSTUFFS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTIGE, BIAXIAL VERSTRECKTE, SIEGELFÄHIGE SCHLAUCHFOLIE ZUR VERPA-CKUNG UND UMHÜLLUNG VON FLEISCH, FLEISCH MIT KNOCHEN UND PASTÖSEN LEBENSMITTELN UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a multi-layered, biaxially-oriented, shrinkable and sealable tubular film for the packaging and wrapping of meat, meat with bones and paste-like foodstuffs and use thereof. Said tubular film, preferably with five layers, comprises an inner layer made from at least one co-polyamide and at least one amorphous polyamide and/or at least one homo-polyamide and/or at least one modified polyolefin, a middle polyolefin layer and an external layer made from at least one homo-polyamide and/or at least one co-polyamide and/or

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige, biaxial verstreckte, schrumpffähige und siegelföhige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen und pastösen Lebensmitteln sowie ihre Verwendung. Die erfindungsgemäße, bevorzugt fünfschichtige Schlauchfolie weist eine Innenschicht aus wenigstens einem Copolyamid und wenigstens einem amorphen Polyamid und/oder wenigstens einem Homopolyamid und/oder wenigstens einem Homopolyamid und/oder wenigstens einem Copolyamid und/oder wenigstens einem Copolyamid und/oder wenigstens einem Copolyamid und/oder wenigstens einem Copolyamid und/oder einem modifizierten Polyolefin auf. Zwischen Innenschicht und Mittelschicht sowie Mittelschicht und Außenschicht befinden sich zwei Haftvermittlerschichten. Die erfindungsgemäße Folie weist eine signifikant erhöhte Siegelnahtfestigkeit bereits bei niedrigeren Siegeltemperaturen sowie hohe Durchstoßfestigkeit auf.

WO 02/060265 A1

TELL VALUEVAGE

Mehrschichtige, biaxial verstreckte, siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen und pastösen Lebensmitteln und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige, biaxial verstreckte, schrumpffähige, siegelfähige Schlauchfolie und ihre Verwendung zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen und pastösen Lebensmitteln.

Aus der DE 43 39 337 C2 ist bereits eine fünfschichtige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von pastösen Lebensmitteln, insbesondere Wursthülle, auf Basis von Polyamid bekannt. Diese Schlauchfolie besteht aus einer inneren und einer äußeren Schicht aus dem gleichen Polyamidmaterial, einer mittleren Polyolefinschicht sowie aus zwei aus dem gleichen Material bestehenden Haftvermittlerschichten zwischen jeweils innerer Schicht und Mittelschicht und Mittelschicht und äußerer Schicht. Innen- und Außenschicht bestehen aus wenigstens einem aliphatischen Polyamid und/oder wenigstens einem aliphatischen Copolyamid sowie wenigstens einem teilaromatischen Polyamid und/oder wenigstens einem teilaromatischen Copolyamid, wobei der Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymermischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden beträgt. Einer solchen Schlauchfolie, die durch Coextrusion hergestellt wird, wird durch biaxiales Verstrecken und Thermofixieren ein kontrolliertes Schrumpfvermögen verliehen. Eine solche Schlauchfolie ist hinsichtlich anwendungstechnischer Eigenschaften, die für die Umhüllung bzw. Verpackung von Fleisch, insbesondere Fleisch mit Knochen, wichtig sind, verbesserungsbedürftig. Bei Fleisch mit Knochen besteht die Gefahr, daß hervorstehende Knochen die verpackte Folie nach dem Aufschrumpfen der Verpackungsfolie auf das Verpackungsgut durchstoßen, weil die Durchstoßfestigkeit zu gering ist. Ferner sollten derartige Schlauchfolien zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch oder Fleisch mit Knochen und pastösen Lebensmitteln auch auf einfache Weise durch Heißsiegeln verschlossen werden können. Bei aus derartigen Schlauchfolien hergestellten Beuteln kommt es entscheidend auf die Festigkeit der Siegelnaht an. Wenn zum Beispiel aus einem Füllrohr ein Stück Schinken oder Fleisch in einen am unteren Ende durch eine Heißsiegelnaht verschlossenen Beutel aus einer Kunststoffolie fällt, treten in Abhängigkeit vom Gewicht erhebliche Belastungen durch den Fall des Verpackungsguts in den Beutel auf, die dazu führen können, daß die Heißsiegelnaht reißt und der Beutel sich daher am unteren Ende wieder vollständig öffnet. Auch beim späteren Vakuumieren und Schrumpfen der Beutel wird die Heißsiegelnaht extremen Belastungen ausgesetzt. Auch der Transport und die Lagerung der gefüllten Beutel stellt hohe Anforderungen an die Durchstoßfestigkeit der Folie und die Siegelnahtfestigkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine biaxial verstreckte, schrumpffähige, siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen und pastösen Lebensmitteln bereitzustellen, die neben den an eine solche Verpackungsfolie zu stellenden Anforderungen wie geringe Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit eine hohe Durchstoßfestigkeit der Schlauchfolie einerseits und eine hohe Festigkeit der Siegelnaht andererseits aufweist.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine mehrschichtige, biaxial verstreckte, schrumpffähige, siegelfähige Schlauchfolie gelöst, die die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 aufweist.

Die Innenschicht enthält wenigstens ein siegelfähiges Copolyamid. Solche an sich bekannten Copolyamide werden aus Monomeren hergestellt, die ausgewählt sind aus der Gruppe Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecansäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin und Xylylendiamin. Die Wandstärke der Innenschicht liegt zwischen 5 und 16 µm.

Überraschenderweise wird durch den Zusatz eines amorphen Polyamids und/oder eines Homopolyamids und/oder eines modifizierten Polyolefins zu einem Copolyamid in der Innenschicht die Siegelnahtfestigkeit gegenüber reinem Copolyamid signifikant erhöht bzw. werden hohe Siegelnahtfestigkeiten bereits bei niedrigeren Siegeltemperaturen erreicht. Damit weist die erfindungsgemäße Folie erhebliche anwendungstechnische Vorteile auf.

Als amorphe Polyamide für die Innenschicht werden Polyamide verwendet, deren Glasum-wandlungstemperatur im trockenen Zustand zwischen 50 und 200 °C liegt. Beispiele hierfür sind Polyamid 6I/6T, Polyamid 6-3-T und Polyamid 6I.

Als Homopolyamide für die Innenschicht werden Polyamide verwendet, die aus den gleichen Monomeren hergestellt werden können wie die bereits oben beschriebenen Copolyamide. Die Homopolyamide können sowohl aliphatischen als auch teilweise aromatischen Charakter haben.

Die modifizierten Polyolefine für die Innenschicht sind Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alphaolefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder entsprechende Pfropfcopolymere der genannten Monomere auf Polyolefine oder partiell verseifte Ethylen/Vinylacetatcopolymere, die gegebenenfalls mit einer Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäure pfropfpolymerisiert sind und einen niedrigen Verseifungsgrad aufweisen oder deren Mischungen. Weiterhin können die modifizierten Polyolefine modifizierte Homo- oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens und gegebenenfalls weiterer linearer Alphaolefine mit 3 bis 8 C-Atomen sein, die Monomere aus der Gruppe der Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgepfropft enthalten.

Der Hauptbestandteil der Innenschicht ist ein siegelbares Copolyamid oder eine Mischung siegelbarer Copolyamide, wobei dieser Hauptbestandteil in Mengen zwischen 50 und 95 Gew.% vorliegt. Die weiteren Komponenten, amorphes Polyamid und/oder Homopolyamid und/oder modifiziertes Polyolefin können in Mengen von jeweils 1 bis 30 Gew.%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die gesamte Innenschicht, dem Hauptbestandteil zugemischt sein.

Die beiden Haftvermittlerschichten weisen bevorzugt die gleiche Zusammensetzung auf und bestehen aus mit funktionellen Gruppen modifizierten Polyolefinen. Bei derartigen modifizierten Polyolefinen handelt es sich um modifizierte Homo- oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens und gegebenenfalls weiterer linearer Alphaolefine mit 3 bis 8 C-Atomen, die Monomere aus der Gruppe der Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgepfropft enthalten. Die Wandstärke der jeweiligen Haftvermittlerschicht liegt zwischen 3 und 10 μm.

Als Mittelschicht dient in der erfindungsgemäßen Hülle eine Polyolefinschicht, die bevorzugt aus Homopolymeren von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymeren von linearen Alphaolefinen mit 2 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist. Vorzugsweise wird für die Mittelschicht lineares Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen-Homopolymerisat, Polypropylen-Block- und Polypropylen-Random-Copolymerisat verwendet. Die Wandstärke der Mittelschicht liegt zwischen 6 und 22 µm.

Für die Außenschicht können verschiedene Materialien verwendet werden, nämlich Homopolyamide, allein oder in Mischung, Copolyamide, allein oder in Mischung, Mischungen aus Homo- und Copolyamiden. Zusätzlich kann die Außenschicht auch noch Copolymere von Ethylen mit Vinylalkohol und/oder modifizierte Polyolefine enthalten. Die Wandstärke der Außenschicht liegt zwischen 12 und 43 μm.

Geeignete Homo- und Copolyamide sind bekannt und können aus entsprechenden Monomeren wie z.B. Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecansäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin und Xylylendiamin, hergestellt werden.

Bevorzugte Homo- und Copolyamide sind Polyamid 6, Polyamid 12, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid MXD6, Polyamid 6/66, Polyamid 6/12, Polyamid 6I/6T.

Copolymere von Ethylen mit Vinylalkohol werden durch vollständige Verseifung von Copolymeren des Ethylens mit Vinylacetat hergestellt. Im allgemeinen liegt der Ethylen-Anteil in den Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren zwischen 27 und 48 Mol%. Für den Zusatz in der Außenschicht werden Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere bevorzugt, deren Ethylen-Anteil zwischen 27 und 38 Mol% beträgt.

Die modifizierten Polyolefine sind Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alphaolefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder entsprechende Pfropfcopolymere der genannten Monomere auf Polyo-

lefine oder partiell verseiste Ethylen/Vinylacetatcopolymere, die gegebenenfalls mit einer Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäure pfropfpolymerisiert sind und einen niedrigen Verseifungsgrad aufweisen oder deren Mischungen. Weiterhin können die modifizierten Polyolefine modifizierte Homo- oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens und gegebenenfalls weiterer linearer Alphaolefine mit 3 bis 8 C-Atomen sein, die Monomere aus der Gruppe der Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgepfropst enthalten.

Der Hauptbestandteil der Außenschicht sind Homopolyamide, allein oder in Mischung, Copolyamide, allein oder in Mischung, oder Mischungen aus Homo- und Copolyamiden, wobei dieser Hauptbestandteil in Mengen zwischen 50 und 100 Gew.% vorliegt. Bei Vorliegen weiterer Komponenten wie Copolymeren von Ethylen mit Vinylalkohol und modifizierten Polyolefinen sind diese in Mengen von jeweils 0 bis 40 Gew.%, bezogen auf die gesamte Außenschicht, dem Hauptbestandteil zugemischt.

Daneben können in der Schlauchfolie übliche Hilfsstoffe, zum Beispiel Antiblockmittel, Stabilisatoren, Antistatika oder Gleitmittel enthalten sein. Diese Hilfsstoffe werden gewöhnlich in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.% zugesetzt. Weiterhin kann die Folie durch Zugabe von Pigmenten oder Pigmentmischungen eingefärbt werden.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien werden durch Coextrusion hergestellt, wobei die einzelnen Polymeren für die unterschiedlichen Schichten in fünf Extrudern plastifiziert und homogenisiert und sodann die fünf Schmelzströme entsprechend den gewünschten Einzelwandstärkenverhältnissen durch einen Fünfschichtextrusionskopf zu einem Primärrohr ausgeformt, biaxial verstreckt und thermofixiert werden.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien haben Gesamtwandstärken von 30 bis 100, bevorzugt 50 bis 90  $\mu$ m.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien sind überraschenderweise den Schlauchfolien der DE 43 39 337 C2 sowohl hinsichtlich der Siegelnahtfestigkeit als auch der Durchstoßfestigkeit deutlich überlegen.

Für die Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit wurden die jeweiligen Schlauchfolien quer zur Laufrichtung innenseitig mit einem Laborschweißgerät SGPE 20 der Fa. W. Kopp Verpakkungsmaschinen verschweißt. Aus den verschweißten Schlauchfolien wurden 25 mm breite Streifenproben derart entnommen, daß die Schweißnaht quer zur Längsrichtung des Streifens lag. Die Streifenproben wurden auf einer Zugprüfmaschine der Fa. Instron mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 500 mm/min bis zum Bruch der Schweißnaht auseinandergezogen. Die dabei erreichte Maximalkraft wird im Folgenden als Siegelnahtfestigkeit bezeichnet.

Als Maß für die Durchstoßfestigkeit wird die Schädigungsarbeit im Durchstoßversuch ermittelt.

Die Bestimmung der Schädigungsarbeit erfolgte in Anlehnung an die DIN 53373, wobei jedoch abweichend zu dieser DIN-Norm als Stoßkörper ein gehärteter Zylinderstift Form A mit 3 mm Durchmesser entsprechend DIN EN 28 734 eingesetzt wurde und die Prüfgeschwindigkeit 500 mm/min betrug. Die Schädigungsarbeit ist die bis zum ersten Anriß der Probe verbrauchte Energie.

Die Schlauchfolie nach DE 43 39 337 C2 (Vergleichsbeispiel 1) konnte bei Siegeltemperaturen von 140 und 200 °C nicht verschweißt werden, während die erfindungsgemäßen Schlauchfolien bereits bei einer Siegeltemperatur von 140 °C eine befriedigende bis gute Siegelnahtfestigkeit erreichten. Bei einer Siegeltemperatur von 200 °C ergeben sich bei den erfindungsgemäßen Schlauchfolien Siegelnahtfestigkeiten, die um mindestens 15 % über denen der Vergleichsbeispiele liegen.

Auch im Durchstoßversuch zeigen die erfindungsgemäßen Schlauchfolien leicht bis deutlich höhere Werte für die Schädigungsarbeit.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1:

Die einzelnen Polymeren für die unterschiedlichen Schichten wurden in fünf Extrudern plastifiziert und homogenisiert. Die fünf Schmelzeströme wurden entsprechend den gewünschten Einzelwandstärkenverhältnissen einem Fünfschichtextrusionskopf zugeführt und zu einem Primärrohr ausgeformt, biaxial verstreckt und thermofixiert. Das Primärrohr hatte einen Durchmesser von 45,5 mm und eine mittlere Gesamtwandstärke von 0,49 mm. Es wurde mit Infrarotstrahlung auf 109 °C aufgeheizt und mit einem Flächenreckverhältnis von 9,7 verstreckt. Der biaxial verstreckte Schlauch wurde thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt. Die mittlere Gesamtwandstärke des Schlauches betrug 50 μm. Die Liegebreite betrug 209 mm.

Der Schichten des fertigen Schlauches bestanden aus den folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken:

1. Schicht (Außenschicht): Polyamid 6, Ultramid B4 F der Fa. BASF AG, 20 µm

2. Schicht: Haftvermittler, modifiziertes Polyethylen, Admer NF 478 E der

Fa Mitsui Chemicals Inc., 5 µm

3. Schicht: Polyethylen (LDPE), Lupolen 1804 H der Fa. BASF AG, 10 µm

4. Schicht: Haftvermittler (wie 2. Schicht), 5 µm

5. Schicht (Innenschicht): Mischung aus 90 % Polyamid 6/12, Grilon CF6S der Fa. EMS-

Chemie und 10 % Polyamid 12, UBE Nylon 3030 B der Fa.

UBE Industries Ltd., 10 µm

Folgende Werte für die Siegelnahtfestigkeit wurden ermittelt:

Siegeltemperatur 140°C: 7 N/2

7 N/25 mm

Siegeltemperatur 200°C:

95 N/25 mm

Die Schädigungsarbeit betrug 380 mJ.

#### Beispiel 2:

A CA/EA VA/VAVVV

Die einzelnen Polymeren für die unterschiedlichen Schichten wurden in fünf Extrudern plastifiziert und homogenisiert. Die fünf Schmelzeströme wurden entsprechend den gewünschten Einzelwandstärkenverhältnissen einem Fünfschichtextrusionskopf zugeführt und zu einem Primärrohr ausgeformt, biaxial verstreckt und thermofixiert. Das Primärrohr hatte einen Durchmesser von 45,5 mm und eine mittlere Gesamtwandstärke von 0,48 mm. Es wurde mit Infrarotstrahlung auf 108 °C aufgeheizt und mit einem Flächenreckverhältnis von 9,6 verstreckt. Der biaxial verstreckte Schlauch wurde thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt. Die mittlere Gesamtwandstärke des Schlauches betrug 50 μm. Die Liegebreite betrug 209 mm.

Der Schichten des fertigen Schlauches bestanden aus den folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken:

1. Schicht (Außenschicht): Polyamid 6/66, Ultramid C35 der Fa. BASF AG, 18 µm

2. Schicht: Haftvermittler, modifiziertes Polyethylen, Admer NF 478 E der

Fa Mitsui Chemicals Inc., 6 µm

3. Schicht: Polyethylen (LDPE), Lupolen 1804 H der Fa. BASF AG, 10 µm

4. Schicht: Haftvermittler (wie 2. Schicht), 6 µm

5. Schicht (Innenschicht): Mischung aus 90 % Polyamid 6/12, Grilon CF6S der Fa. EMS-

Chemie und 10 % Ionomerharz, Surlyn 1652 der Fa. Du Pont de

Nemours GmbH, 10 µm

Folgende Werte für die Siegelnahtfestigkeit wurden ermittelt:

Siegeltemperatur 140°C:

75 N/25 mm

Siegeltemperatur 200°C:

93 N/25 mm

Die Schädigungsarbeit betrug 455 mJ.

#### Beispiel 3:

TT V UZIUUUZU

Die einzelnen Polymeren für die unterschiedlichen Schichten wurden in fünf Extrudern plastifiziert und homogenisiert. Die fünf Schmelzeströme wurden entsprechend den gewünschten Einzelwandstärkenverhältnissen einem Fünfschichtextrusionskopf zugeführt und zu einem Primärrohr ausgeformt, biaxial verstreckt und thermofixiert. Das Primärrohr hatte einen Durchmesser von 45,5 mm und eine mittlere Gesamtwandstärke von 0,50 mm. Es wurde mit Infrarotstrahlung auf 109 °C aufgeheizt und mit einem Flächenreckverhältnis von 10,0 verstreckt. Der biaxial verstreckte Schlauch wurde thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt. Die mittlere Gesamtwandstärke des Schlauches betrug 50 μm. Die Liegebreite betrug 210 mm.

Der Schichten des fertigen Schlauches bestanden aus den folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken:

1. Schicht (Außenschicht): Polyamid 6/66, Ultramid C35 der Fa. BASF AG, 20 µm

2. Schicht: Haftvermittler, modifiziertes Polyethylen, Admer NF 478 E der

Fa Mitsui Chemicals Inc., 5 µm

3. Schicht: Polyethylen (LLDPE), Dowlex 2049 E der Fa. DOW Chemical

Company, 10 µm

4. Schicht: Haftvermittler (wie 2. Schicht), 6 µm

5. Schicht (Innenschicht): Mischung aus 85 % Polyamid 6/12, Grilon CF6S der Fa. EMS-

Chemie und 5 % Polyamid 6I/6T, Grivory G21 der Fa. EMS-

Chemie und 10 % Ionomerharz, Surlyn 1652 der Fa. Du Pont de

Nemours GmbH, 9 µm

Folgende Werte für die Siegelnahtfestigkeit wurden ermittelt:

Siegeltemperatur 140°C:

12 N/25 mm

Siegeltemperatur 200°C:

96 N/25 mm

Die Schädigungsarbeit betrug 460 mJ.

#### Vergleichsbeispiel 1

Entsprechend DE 43 39 337C2 wurde eine fünfschichtige Schlauchfolie mit folgendem Aufbau hergestellt:

1. Schicht (Außenschicht): Mischung aus 95 % Polyamid 6, Durethan B40 F der Bayer AG

und 5 % Polyamid 6I/6T, Grivory G21 der Fa. EMS-Chemie, 20

μm

2. Schicht: Haftvermittler, modifiziertes Polyethylen, Admer NF 478E der

Fa. Mitsui Chemicals Inc., 4 µm

3. Schicht: Polyethylen (LLDPE), Dowlex 2049 E der Fa. DOW Chemical

Company, 14 µm

4. Schicht: Haftvermittler (wie 2. Schicht), 4 μm

5. Schicht (Innenschicht): Mischung aus 95 % Polyamid 6, Durethan B40 F der Bayer AG

und 5 % Polyamid 61/6T, Grivory G21 der Fa. EMS-Chemie, 8

 $\mu m$ 

Folgende Werte für die Siegelnahtfestigkeit wurden ermittelt:

Siegeltemperatur 140°C:

nicht verschweißt

Siegeltemperatur 200°C:

nicht verschweißt

Die Schädigungsarbeit betrug 315 mJ.

## Vergleichsbeispiel 2

Wie im Beispiel 1 wurde eine fünfschichtige Schlauchfolie hergestellt mit dem Unterschied, daß die fünfte Schicht (Innenschicht) aus reinem Polyamid 6/12, Grilon CF6S der Fa. EMS-Chemie bestand.

Folgende Werte für die Siegelnahtfestigkeit wurden ermittelt:

Siegeltemperatur 140°C:

35 N/25 mm

Siegeltemperatur 200°C:

81 N/25 mm

Die Schädigungsarbeit betrug 375 mJ.

#### Patentansprüche:

- 1. Mehrschichtige, bevorzugt fünfschichtige, biaxial verstreckte, schrumpffähige, siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer inneren Schicht aus wenigstens einem Copolyamid und wenigstens einem amorphem Polyamid und/oder wenigstens einem Homopolyamid und/oder wenigstens einem modifizierten Polyolefin, einer mittleren Polyolefinschicht und einer äußeren Schicht aus wenigstens einem Homopolyamid und/oder wenigstens einem Copolyamid und/oder wenigstens einem Copolymeren von Ethylenvinylalkohol und/oder einem modifizierten Polyolefin sowie aus zwei bevorzugt aus dem gleichen Material bestehenden Haftvermittlerschichten zwischen innerer Schicht und Mittelschicht und zwischen Mittelschicht und äußerer Schicht aufgebaut ist.
- 2. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht Copolyamide enthält, welche aus Monomeren hergestellt sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecansaure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin und Xylylendiamin.
- 3. Schlauchfolie nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolyamide in der inneren Schicht in Mengen von 50 bis 95 Gew.% vorliegen.
- Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht amorphe Polyamide enthält, deren Glasumwandlungstemperatur im trockenen Zustand zwischen 50 und 200 °C liegt.
- 5. Schlauchfolie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasumwandlungstemperatur der amorphen Polyamide bevorzugt zwischen 90 und 160 °C liegt.
- 6. Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht Homopolyamide enthält, welche aus Monomeren hergestellt sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecansäure, Adipinsäure,

Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin und Xylylendiamin.

- 7. Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht modifizierte Polyolefine enthält, die Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alphaolefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder entsprechende Pfropfcopolymere der genannten Monomere auf Polyolefine oder partiell verseifte Ethylen/Vinylacetatcopolymere, die gegebenenfalls mit einer Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäure pfropfpolymerisiert sind und einen niedrigen Verseifungsgrad aufweisen oder deren Mischungen, sind.
- 8. Schlauchfolie nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in der inneren Schicht enthaltenen weiteren Komponenten, amorphes Polyamid, Homopolyamid und modifiziertes Polyolefin, in Mengen von jeweils 1 bis 30 Gew.%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die gesamte Innenschicht, zugemischt sein können.
- 9. Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittelschicht aus Polyolefin aus Homopolymeren von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymeren von linearen Alphaolefinen mit 2 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist.
- 10. Schlauchfolie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine der Mittelschicht vorzugsweise aus linearem Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen-Homopolymerisaten, Polypropylen-Block- und Polypropylen-Random-Copolymerisaten bestehen.
- 11. Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Haftvermittlerschichten aus mit funktionellen Gruppen modifizierten Polyolefinen bestehen.
- 12. Schlauchfolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Polyolefine modifizierte Homo- oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens und gegebe-

nenfalls weiteren linearen Alphaolefinen mit 3 bis 8 C-Atomen, die Monomere aus der Gruppe der Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgepfropft enthalten, sind.

- 13. Schlauchfolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Polyolefine der beiden Haftvermittlerschichten Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und
  gegebenenfalls weiteren linearen Alphaolefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Betaungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze
  und/oder deren Alkylester oder entsprechende Pfropfcopolymere der genannten Monomere auf Polyolefine oder partiell verseiste Ethylen/Vinylacetatcopolymere, die gegebenenfalls mit einer Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäure pfropfpolymerisiert sind und einen
  niedrigen Verseifungsgrad aufweisen oder deren Mischungen, sind.
- 14. Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht aus einer Mischung aus wenigstens einem Homopolyamid und/oder einem Copolyamid besteht, welche aus Monomeren hergestellt sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecansäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin und Xylylendiamin.
- 15. Schlauchfolie nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht zusätzlich zu Homopolyamid und/oder Copolyamid ein modifiziertes Polyolefin enthält, das durch Copolymerisation von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alphaolefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder entsprechende Pfropfcopolymere der genannten Monomere auf Polyolefine oder partiell verseifte Ethylen/Vinylacetatcopolymere, die gegebenenfalls mit einer Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäure pfropfpolymerisiert sind und einen niedrigen Verseifungsgrad aufweisen oder deren Mischungen, hergestellt ist.

- 16. Schlauchfolie nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht zusätzlich zu Homopolyamid und/oder Copolyamid ein Copolymer aus Ethylenvinylalkohol enthält, wobei der Ethylen-Anteil im Ethylenvinylalkohol-Copolymeren zwischen 27 und 48 Mol%, bevorzugt zwischen 27 und 38 Mol% beträgt.
- 17. Schlauchfolie nach den Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an modifiziertem Polyolefin und/oder Ethylenvinylalkohol-Copolymer 0 bis 40 Gew.%, bezogen auf die gesamte Außenschicht, beträgt.
- 18. Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer coextrudierten und biaxial verstreckten Schlauchfolie besteht, welche thermofixiert ist.
- 19. Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wandstärke 30 bis 100, vorzugsweise 50 bis 90, µm beträgt.
- 20. Verwendung der Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Verpackung von Fleisch, Fleisch mit Knochen und pastösen Lebensmitteln.
- 21. Beutel, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 19 durch Verschweißen oder Siegeln der Innenschicht mit sich selbst hergestellt ist.
- 22. Verwendung eines nach Anspruch 21 hergestellten Beutels zur Verpackung von pastösen Lebensmitteln, Fleisch oder Fleisch mit Knochen.





# A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 - A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	EP 0 467 039 A (HOECHST AG) 22 January 1992 (1992-01-22) page 2, line 49 - line 56 page 3, line 4 - line 26 page 3, line 53 -page 4, line 11 page 4, line 18 - line 37 page 4, line 43 -page 5, line 45; claims 1-13	1-22	
Y	DE 43 39 337 A (NATURIN GMBH & CO.) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application page 4, line 22 -page 5, line 34; claims 1-13	1-22	
Υ	EP 0 879 560 A (KALLE NALO GMBH & CO.) 25 November 1998 (1998-11-25) page 3, line 2 - line 55; claims 1-13	1-22	

•	
X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  E' earlier document but published on or after the International filing date  L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  P' document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed	<ul> <li>"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report  15/10/2001
5 October 2001  Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016  Permentier, W	



ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	DE 195 29 603 A (WOLFF WALSRODE AG) 13 February 1997 (1997-02-13) claims 1-10	1
	DE 41 41 292 A (HOECHST AG) 17 June 1993 (1993-06-17) the whole document	1
	·	
		·



\	 

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 467039	A	22-01-1992	DE AT CA DE DE DK EP ES	4017046 A1 126126 T 2043187 A1 9007334 U1 59106200 D1 467039 T3 0467039 A2 2077110 T3 912503 A	28-11-1991 15-08-1995 27-11-1991 14-03-1991 14-09-1995 11-12-1995 22-01-1992 16-11-1995 27-11-1991
			HU JP US	61503 A2 7016943 A 5185189 A	28-01-1993 20-01-1995 09-02-1993
DE 4339337	<b>A</b>	24-05-1995	DE AT BR CA DE	4339337 A1 204430 T 9405983 A 2153070 A1 59409838 D1	24-05-1995 15-09-2001 06-02-1996 26-05-1995 27-09-2001
		*	WO EP ES GR JP US	9513707 A1 0682476 A1 2080041 T1 95300076 T1 8505781 T 5612104 A	26-05-1995 22-11-1995 01-02-1996 31-01-1996 25-06-1996 18-03-1997
EP 879560	A	25-11-1998	DE CA CZ EP HU JP PL US	19721142 A1 2231627 A1 9801577 A3 0879560 A1 9801138 A2 11034261 A 326408 A1 6194040 B1	26-11-1998 21-11-1998 16-12-1998 25-11-1998 28-09-1999 09-02-1999 23-11-1998 27-02-2001
DE 19529603	A	13-02-1997	DE AT CA DE EP JP US	19529603 A1 202452 T 2182940 A1 59607157 D1 0758527 A1 9051756 A 5747124 A	13-02-1997 15-07-2001 12-02-1997 02-08-2001 19-02-1997 25-02-1997 05-05-1998
DE 4141292	A	17-06-1993	DE DE AT CA DE DK EP ES FI HU JP US	9115523 U1 4141292 A1 167782 T 2085146 A1 59209394 D1 550833 T3 0550833 A1 2118101 T3 925619 A 65629 A2 6041421 A 5399427 A	13-02-1992 17-06-1993 15-07-1998 15-06-1993 06-08-1998 12-04-1999 14-07-1993 16-09-1998 15-06-1993 28-07-1994 15-02-1994 21-03-1995





# A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerier Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Geblete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 467 039 A (HOECHST AG) 22. Januar 1992 (1992-01-22) Seite 2, Zeile 49 - Zeile 56 Seite 3, Zeile 4 - Zeile 26 Seite 3, Zeile 53 -Seite 4, Zeile 11 Seite 4, Zeile 18 - Zeile 37 Seite 4, Zeile 43 -Seite 5, Zeile 45; Ansprüche 1-13	1-22
Y	DE 43 39 337 A (NATURIN GMBH & CO.) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 22 -Seite 5, Zeile 34; Ansprüche 1-13 -/	1-22

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamille
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	<ul> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnls des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein autgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Oktober 2001	15/10/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Permentier, W



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teite Betr. Anspruch Nr. 1-22 EP 0 879 560 A (KALLE NALO GMBH & CO.) Y 25. November 1998 (1998-11-25) Seite 3, Zeile 2 - Zeile 55; Ansprüche 1-13 DE 195 29 603 A (WOLFF WALSRODE AG) 1 Α 13. Februar 1997 (1997-02-13) Ansprüche 1-10 1 DE 41 41 292 A (HOECHST AG) Α 17. Juni 1993 (1993-06-17) das ganze Dokument

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Biatt 2) (Juli 1992)



Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 467039 A	22-01-1992	DE AT CA DE DE DK EP ES FI HU JP US	4017046 A1 126126 T 2043187 A1 9007334 U1 59106200 D1 467039 T3 0467039 A2 2077110 T3 912503 A 61503 A2 7016943 A 5185189 A	28-11-1991 15-08-1995 27-11-1991 14-03-1991 14-09-1995 11-12-1995 22-01-1992 16-11-1995 27-11-1991 28-01-1993 20-01-1995 09-02-1993
DE 4339337 A	24-05-1995	DE AT BR CA DE WO EP ES GR JP US	4339337 A1 204430 T 9405983 A 2153070 A1 59409838 D1 9513707 A1 0682476 A1 2080041 T1 95300076 T1 8505781 T 5612104 A	24-05-1995 15-09-2001 06-02-1996 26-05-1995 27-09-2001 26-05-1995 22-11-1995 01-02-1996 31-01-1996 25-06-1996 18-03-1997
EP 879560 A	25-11-1998	DE CA CZ EP HÚ JP PL US	19721142 A1 2231627 A1 9801577 A3 0879560 A1 9801138 A2 11034261 A 326408 A1 6194040 B1	26-11-1998 21-11-1998 16-12-1998 25-11-1998 28-09-1999 09-02-1999 23-11-1998 27-02-2001
DE 19529603 A	13-02-1997	DE AT CA DE EP JP US	19529603 A1 202452 T 2182940 A1 59607157 D1 0758527 A1 9051756 A 5747124 A	13-02-1997 15-07-2001 12-02-1997 02-08-2001 19-02-1997 25-02-1997 05-05-1998
DE 4141292 A	17-06-1993	DE DE AT CA DE DK EP ES FI HU JP US	9115523 U1 4141292 A1 167782 T 2085146 A1 59209394 D1 550833 T3 0550833 A1 2118101 T3 925619 A 65629 A2 6041421 A 5399427 A	13-02-1992 17-06-1993 15-07-1998 15-06-1993 06-08-1998 12-04-1999 14-07-1993 16-09-1998 15-06-1993 28-07-1994 15-02-1994 21-03-1995

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ other:

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.